

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

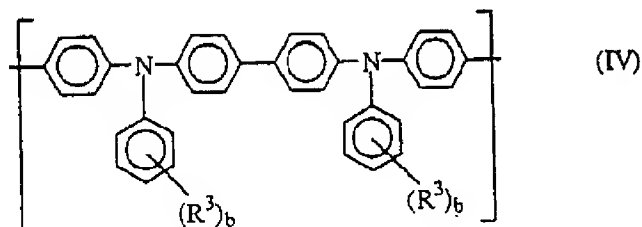
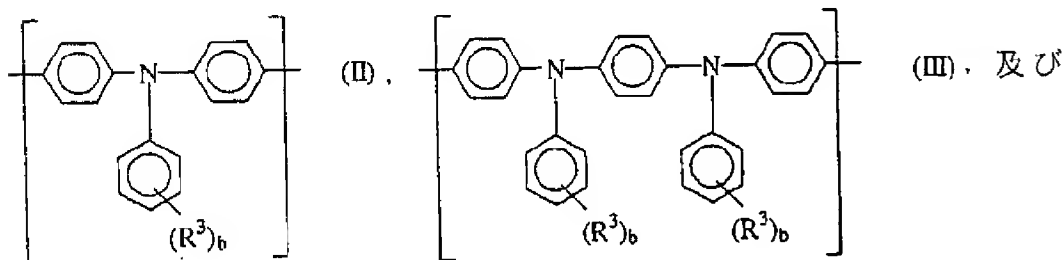
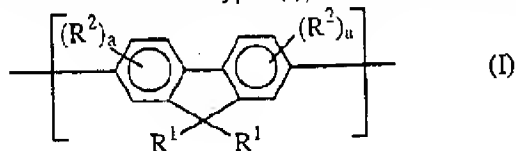
---

**CLAIMS**


---

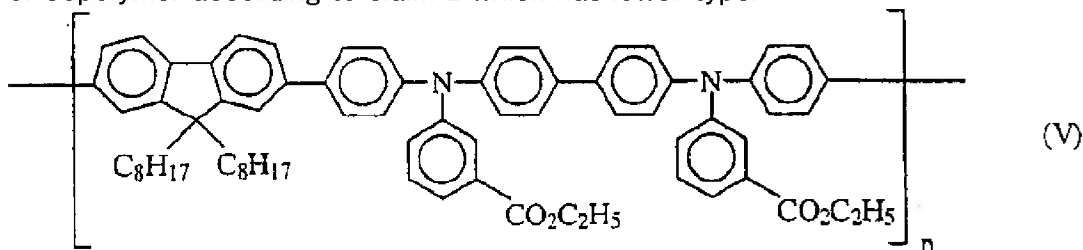
## [Claim(s)]

1. It is 10 - 90 mass-percent \*\*\*\* copolymer about \*\*\*\* chosen from ten to 90 mass percent, lower type (II) and (III), and (IV) in a basis of lower type (I), and these mixtures.



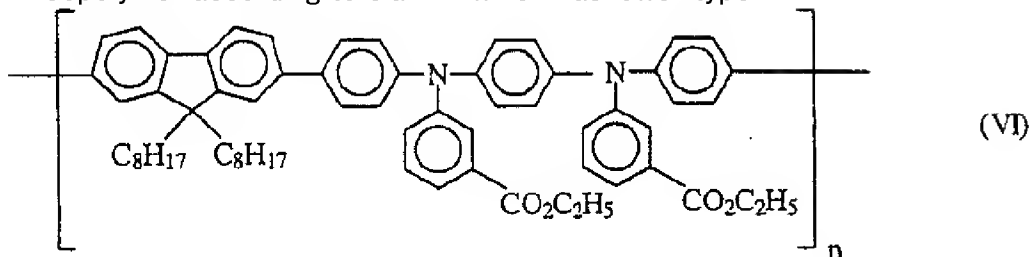
Independently  $R^1$  among an upper type H and  $C_1-C_{20}$  hydrocarbyl or S,  $C_1-C_{20}$  hydrocarbyl containing N, O, P, or one or more Si atoms, Are  $C_4-C_{16}$  hydrocarbyl carbonyloxy and  $C_4-C_{16}$  aryl (trialkyl siloxy), or both  $R^1$  on a fluorene ring 9-carbon,  $C_4-C_{20}$  cyclic aliphatic series structure containing one or more hetero atoms of  $C_5-C_{20}$  cyclic aliphatic series structure or S, N, or O is formed, Independently  $R^2$   $C_1-C_{20}$  hydrocarbyl and  $C_1-C_{20}$  hydrocarbyloxy, They are  $C_1-C_{20}$  thioether and  $C_1-C_{20}$  hydrocarbyl carbonyloxy or cyano, carboxyl and  $C_1-C_{20}$  alkyl and  $C_1-C_{20}$  alkoxy \*\* of  $R^3$  is a basis of formula- $CO_2R^4$  (inside of formula and  $R^4$  is  $C_1-C_{20}$  alkyl) independently — a and b are the integers of 0-3 independently.

2. Copolymer according to claim 1 which consists of basis of (a) type (I), (b) type (II), (III), (IV)s, or these mixtures.
3. Copolymer according to claim 2 which has lower type.



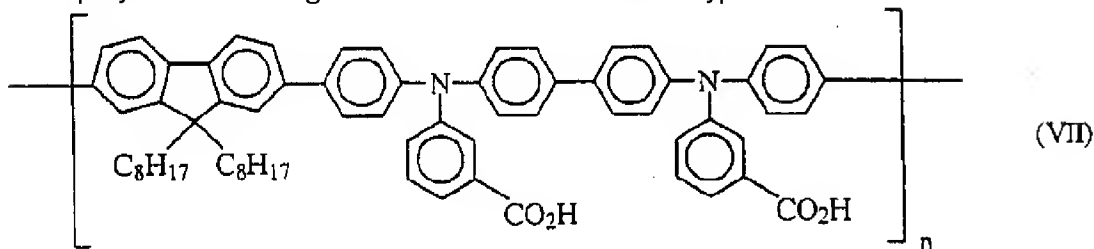
n is a larger number than 3 among an upper type.

4. Copolymer according to claim 2 which has lower type.



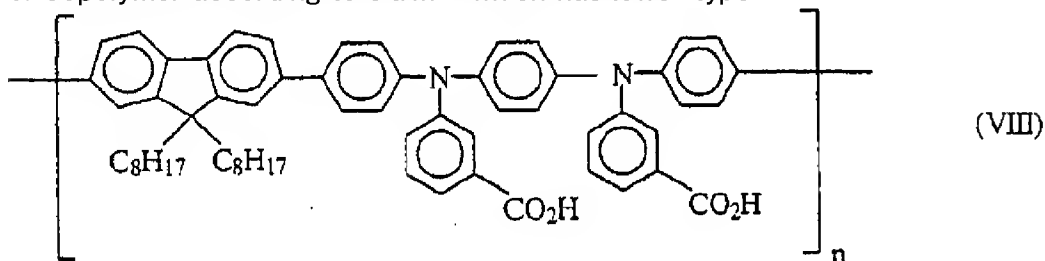
n is a larger number than 3 among an upper type.

5. Copolymer according to claim 2 which has lower type.



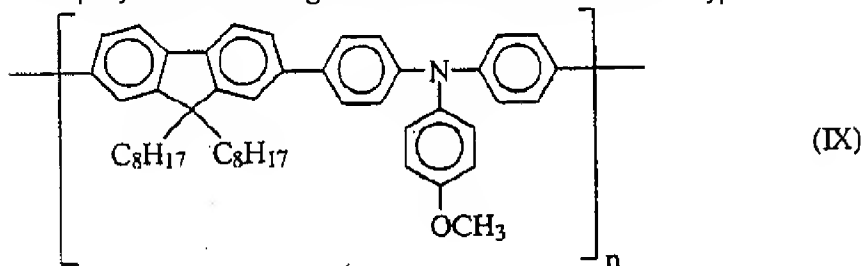
n is a larger number than 3 among an upper type.

6. Copolymer according to claim 2 which has lower type.



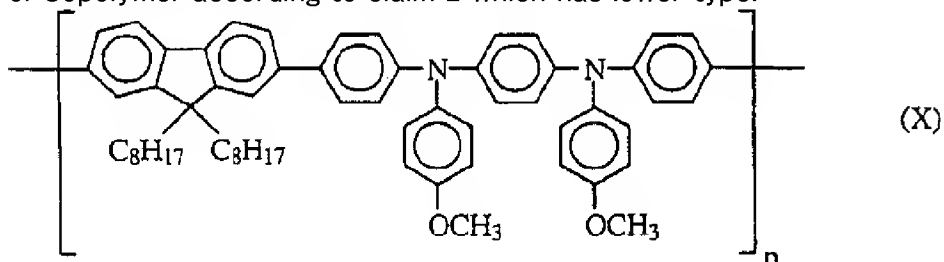
n is a larger number than 3 among an upper type.

7. Copolymer according to claim 2 which has lower type.



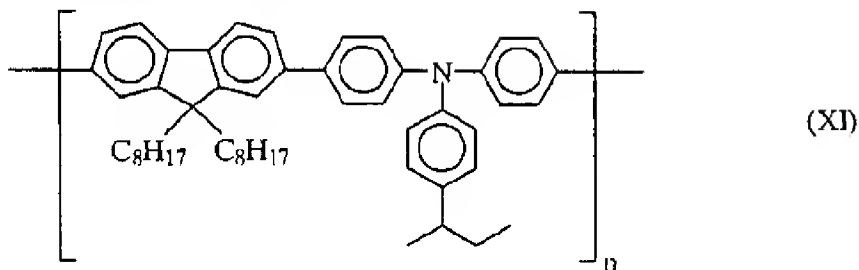
n is a larger number than 3 among an upper type.

8. Copolymer according to claim 2 which has lower type.



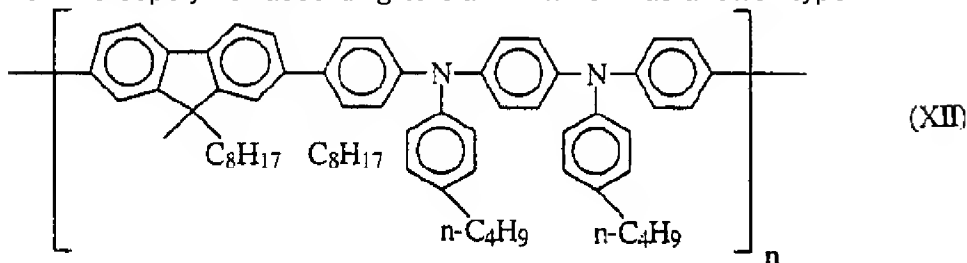
n is a larger number than 3 among an upper type.

9. Copolymer according to claim 2 which has lower type.



n is a larger number than 3 among an upper type.

10. The copolymer according to claim 2 which has a lower type.



n is a larger number than 3 among an upper type.

11.(a) It is 99 – 1 mass-percent \*\*\*\* constituent about at least one sort of polymer which contains a conjugate group besides formula (II), (III), or Motomochi of (IV) for the copolymer according to claim 1 by basis of one to 99 mass percent, and (b) type (I), and request.

12. If it is arranged between an anode material and a cathode material, and at least one is an electroluminescence device containing at least one organic film which is an electroluminescence organic film and it impresses voltage, An electroluminescence device in which said electroluminescence organic film emits visible light which passes through a transparent external part of this device, and said at least one organic film is a film of the copolymer according to claim 1.

13. If it is arranged between an anode material and a cathode material, and at least one is an electroluminescence device containing at least one organic film which is an electroluminescence organic film and it impresses voltage, An electroluminescence device in which said electroluminescence organic film emits visible light which passes through a transparent external part of this device, and said at least one organic film is a film of the constituent according to claim 11.

14. If it is an electroluminescence device containing an organic film arranged between an anode and a cathode and voltage is impressed, An electroluminescence device whose at least one ingredient of said organic film light is emitted through a transparent external part of this device from said organic film, and is the copolymer according to claim 1.

15. The device according to claim 14 at least some of whose nitrogen atoms of an amine portion said organic film is a part of polymer backbone including tertiary amine polymer or a copolymer further.

16. The device according to claim 14 whose nitrogen atom of an amine portion said organic film is an one portion of polymer backbone including amine polymer or a copolymer further.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

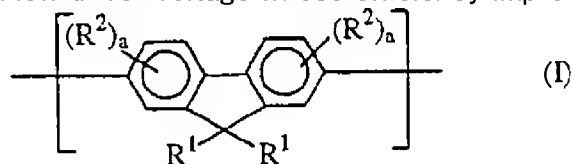
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

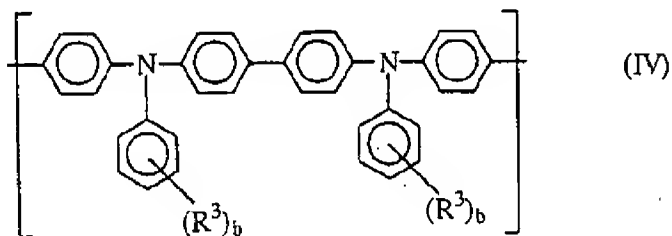
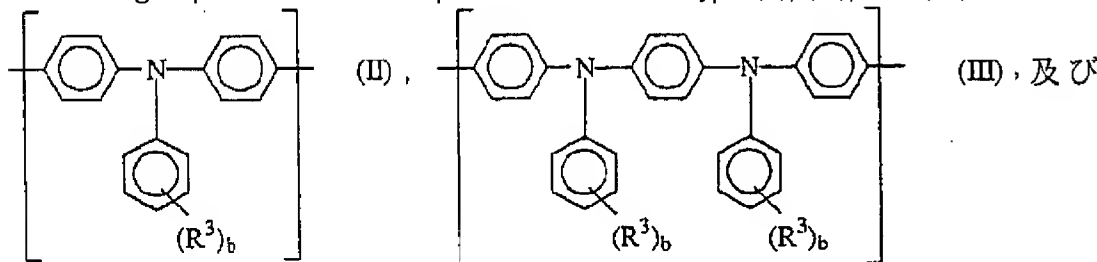
## [Detailed Description of the Invention]

Fluoride content polymer and electroluminescence device It is known that polymer containing a conjugate group is effective as a material for manufacture of an organic base light emitting diode. However, the luminescence and efficiency in low driver voltage are lower than a desirable thing in a certain use. Therefore, the device which can give higher luminosity also in the device and low driver voltage whose efficiency improved is demanded.



In one mode, this invention is lower type (I).

It is a \*\* group Ten to 90 mass percent and lower type (II), (III), and (IV)



It is 10 - 90 mass-percent \*\*\*\* copolymer about the bases chosen more and these mixtures.

Independently  $R^1$  among an upper type H and  $C_1-C_{20}$  hydrocarbonyl or S,  $C_1-C_{20}$  hydrocarbonyl [ which contains N, O, P, or Si atom one or more ], and  $C_4-C_{16}$  hydrocarbonyl carbonyloxy, and  $C_4-C_{16}$  aryl (trialkyl siloxy)

Come out, are or both  $R^1$  on a fluorene ring 9-carbon, The  $C_4-C_{20}$  cyclic aliphatic series structure which contains the hetero atom of  $C_5-C_{20}$  cyclic aliphatic series structure or S, N, or O one or more is formed, Independently  $R^2$   $C_1-C_{20}$  hydrocarbonyl and  $C_1-C_{20}$  hydrocarbonyloxy, They are  $C_1-C_{20}$  thioether and  $C_1-C_{20}$  hydrocarbonyl carbonyloxy or cyano, carboxyl and  $C_1-C_{20}$  alkyl and  $C_1-C_{20}$  alkoxy \*\* of  $R^3$  is a basis of formula- $CO_2R^4$  (inside of formula and  $R^4$  is  $C_1-C_{20}$  alkyl) independently -- a and b are the integers of 0-3 independently.

In the second mode, this invention the copolymer of the first mode of (a) this invention One to 99 mass percent, And it is 99 - 1 mass-percent \*\*\*\* constituent about at least one sort of polymer which contains the conjugate group besides Motomochi of formula (II), (III), and (IV) by the basis of (b) type (I), and request.

In voltage impressing including at least one organic film (among these, at least one is a luminescent organic film) in

which this invention has been arranged between an anode material and a cathode material in the third mode, When bias is applied, an electron hole is poured into the organic film contiguous to an anode material from an anode material, An electron is poured into the organic film contiguous to a cathode material from a cathode material, light is emitted from a luminescent organic film, and at least one layer is an electroluminescence (EL) device containing the copolymer of the first mode of this invention.

The copolymer of this invention gives higher efficiency and higher luminosity in low driver voltage rather than the same device that does not contain the copolymer of this invention, when it uses as luminescence and/or an electron hole transmission layer in an electroluminescence device. Efficiency is expressed with lumen/watt (Lm/W). These advantages of this invention will become clearer than the following statements.

A "conjugate group" means the portion containing a double bond, a triple bond, and/or an aromatic ring. It is used in order that mixing to such polymer of a basis may raise the optical absorption nature, ionization ability, and/or electronic characteristics. "Hydrocarbyl" means the organic portion which contains only hydrogen and carbon unless it is shown in particular, and the portion containing aromatic series, aliphatic series, cyclic aliphatic series and two or more aliphatic series, cyclic aliphatic series, and aromatic moiety is included.

In the above-mentioned formula, preferably  $R^1$  H and  $C_1-C_{12}$  alkyl,  $C_6-C_{10}$  aryl or alkylation aryl, and  $C_4-C_{16}$  hydrocarbyl carbonyloxy, ( $C_9-C_{16}$  aryl) The poly (alkyleneoxy) group which has trialkyl siloxy and end

HIDOROKISHI,  $C_1-C_{10}$  hydrocarbyloxy or the following formulas  $-(CH_2)_b CO_2 R^6$ ,  $(CH_2)_b SO_3 R^6$ ,  $-(CH_2)_b N(R^1)_2$ ,  $-(CH_2)_b N^+(R^1)_3$  or  $-(CH_2)_b CN$  ( $R^6$  is  $C_1-C_6$  hydrocarbyl, H,  $Li^+$ ,  $Na^+$ , or  $K^+$  among a formula, and b

is the same as the above-mentioned regulation). When two  $R^1$  forms 9-carbon atom and the ring structure of a fluorene ring, Preferably the ring structure formed  $C_5-C_{20}$  cyclic aliphatic series structure or S, It is the  $C_1-C_{20}$  cyclic aliphatic series structure which contains the hetero atom of N or O one or more, It is a  $C_4-C_{10}$  aliphatic series ring which contains a  $C_5-C_{10}$  aliphatic series ring, S, or O one or more more preferably, and is  $C_4-C_{10}$  cycloalkyl which contains  $C_5-C_{10}$  cycloalkyl or oxygen most preferably.

the above-mentioned formula (I) -- the inner fluorene group may be replaced in the 3rd place, the 4th place, the 5th place, or the 6th place by the substituent ( $R^2$ ) which does not have an adverse effect on processing for use of the after that of formation or this oligomer of oligomer or polymer, or polymer. Preferably,  $R^2$  is  $C_1-C_4$  alkoxy \*\* phenoxy and  $C_1-C_4$  alkyl, phenyl, or cyano. However, a is 0 preferably.

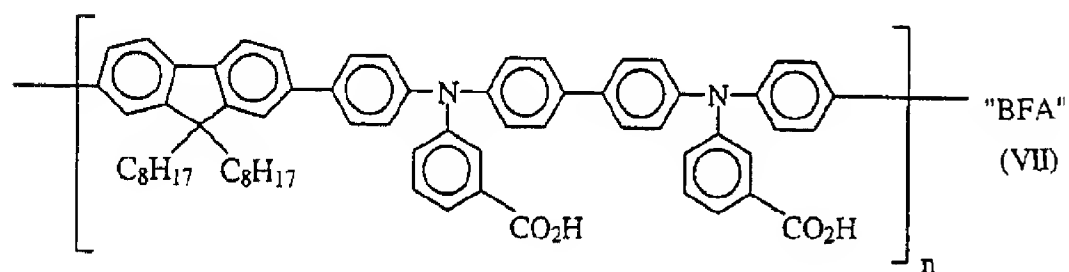
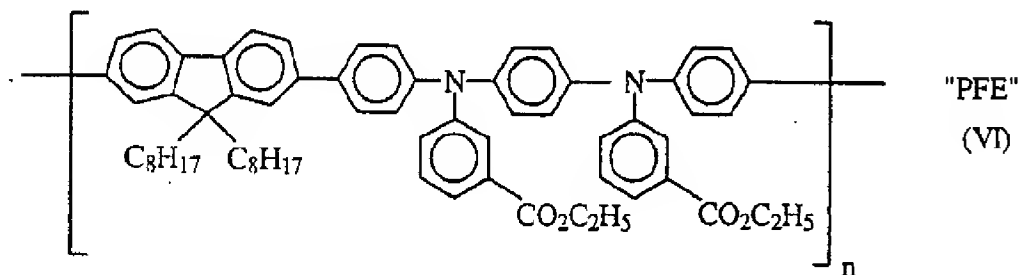
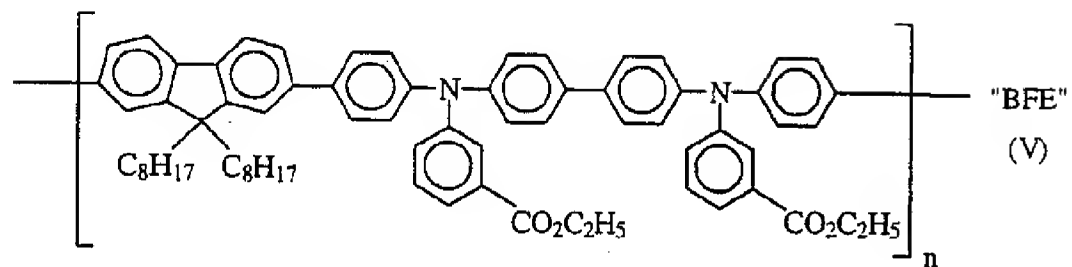
Preferably the basis of formula (I) on the basis of the weight of this copolymer in a copolymer At least 10%, more -- desirable -- at least 20% -- most -- desirable -- at least 50% -- and -- desirable -- 99 or less % -- more -- desirable -- 85 or less % -- most -- desirable -- 75 or less % -- quantity existence is recognized. Preferably the basis of formula (II), (III), and (IV) on the basis of the weight of this copolymer in a copolymer At least 5%, more -- desirable -- at least 10% -- most -- desirable -- at least 20% -- and -- desirable -- 95 or less % -- more -- desirable -- 85 or less % -- most -- desirable -- 75 or less % -- quantity existence is recognized.

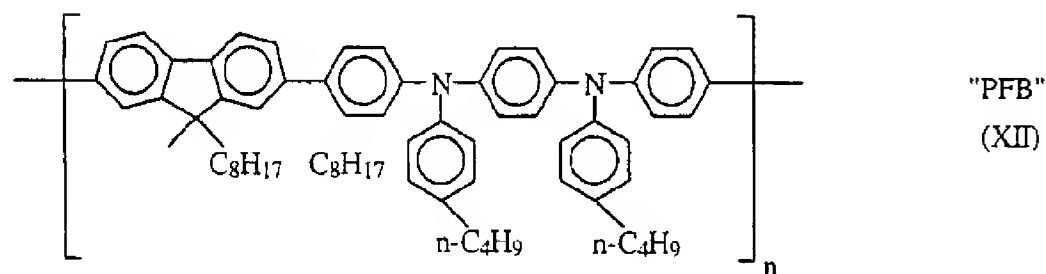
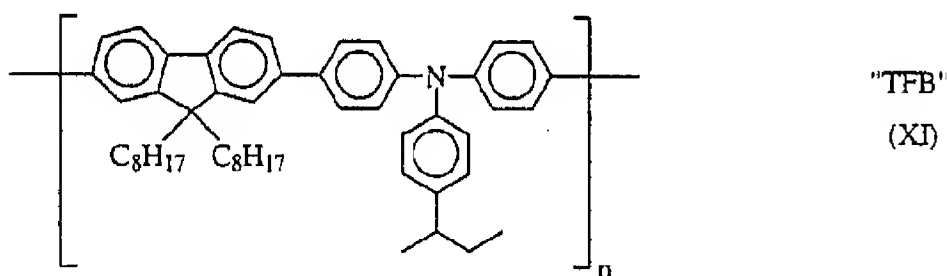
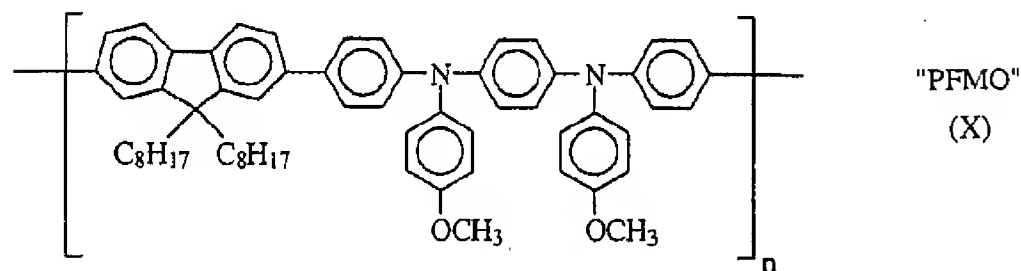
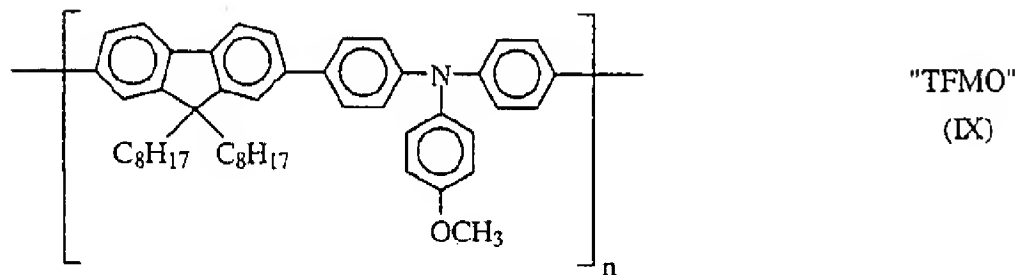
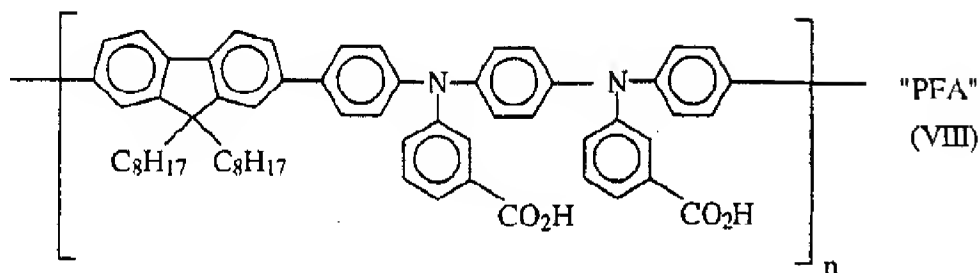
Polymer of this invention and a blend show powerful photoluminescence in the inside of diluted solution, or a solid state. If such a material is exposed in the light of the wavelength of 300-700 nanometers (nm), this material will emit light in the light of the wavelength of the range of 400-800 nm. More preferably, this material absorbs 350-400-nm light, and emits light in the light of the wavelength of the range of 400-650 nm. Polymer of this invention and a blend dissolve in the usual organic solvent easily. This can process a thin film or coating by the conventional method.

Fluorene oligomer or polymer of this invention, More preferably 1000 or more Dalton 5000 or more Dalton, Further more preferably 10,000 or more Dalton further more preferably 15,000 or more Dalton, most -- desirable -- 20,000 or more Dalton -- and it has 1,000,000 or less Dalton of weight average molecular weight [ 500,000 or less Dalton of ] of 200000 or less Dalton preferably. A molecular weight is measured with the gel permeation chromatography which uses a polystyrene standard. The degree of polymerization of polymer of this invention is at least 3 preferably.

Preferably, the copolymer of this invention shows 2.0 or less polydispersed degree ( $M_w/M_n$ ) 2.5 or less further more preferably three or less further more preferably four or less five or less.

Preferably, the copolymer of the first mode of this invention has the following one structure.





$n$  is a larger number than 3 among an upper type.

Although polymer containing the basis of manufacturing method type (I) of polymer – (IV) may be manufactured by a suitable method, it is preferably manufactured by one of the methods of a statement below. The condensation reaction (usually called the Suzuki reaction) of aromatic rag NETO and bromine is indicated to N.Miyaua and A.Suzuki, Chemical Reviews, Vol.95, and pp.457–2483 (1995). This reaction is applicable to manufacture of the amount polymer of polymers, and a copolymer. The dibromide which has an internal group chosen from formula (I) – (IV) in order to manufacture polymer, Or it is made to react to JIBORON acid (diboronic acid) or JIBORONETO which have an internal group chosen from equivalent weight of formula (I) – (IV) in the mixture, or these mixtures under the catalysis of Pd and triphenyl phosphine. This reaction is usually performed in an aromatic hydrocarbon solvent like toluene in 70 \*\* – 120 \*\*. Other solvents, for example, dimethylformamide, and tetrahydrofurans may

also be used as a mixture with independent or aromatic hydrocarbon. as a HBr scavenger — an aqosity base — sodium carbonate or sodium bicarbonate is used preferably. With the reactivity of reagin, a polymerization reaction takes 2 to 100 hours. Other reaction conditions T.I.Wallow and B.M.Novak, Journal of Organic Chemistry, Vol.59, pp.5034–5037 (1994), M. It is indicated to Remmers, M.Schulze and G.Wegner, Macromolecular Rapid Communications, Vol.17, pp.239–252 (1996), and U.S. Pat. No. 5,777,070. Other copolymers are obtained when it is made to react to the boron content monomer which has a different internal group chosen from formula (I) – (IV) in the dibromide which has one type of Motoi Uchibe chosen from formula (I) – (IV).

In this reaction, monofunctional aryl HARIDO or aryl rag NETO may be used as a chain terminator, and, thereby, an end aryl group is formed by request. In order to manufacture the amount polymer of polymers, in a Suzuki polymerization reaction, the total molecular weight of JIBORON acid / JIBORONETO may use one or more sorts of JIBORON acid / JIBORONETO, and one or more sorts of dibromide intrinsically with the total amount of dibromide so that equally.

It is possible to control an order of the monomer unit in the copolymer obtained by controlling a presentation and order of a monomer feed material in a Suzuki reaction.

For example, the amount copolymer of polymers which mainly includes the block of other fluorene homopolymers combined with the short block of fluorene comonomer oligomer, It introduces into reagin by a suitable ratio first, other fluorene comonomer oligomer is manufactured, and it is manufactured by subsequently introducing the remaining fluorene monomers.

Other polymerizing methods may be performed using a nickel coupling reaction only including dihalo functional reagin. One of such the coupling reactions Colon et al., Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Edition, Vol.28, p.367 (1990), and Colon et al., It is indicated to Journal of Organic Chemistry, Vol.51, and p.2627 (1986). This reaction is usually performed in a polar aprotic solvent (for example, dimethylacetamide) using nickel salt of a catalyst amount, the triphenyl phosphine of ten daily doses, and the zinc dust of an overlarge. The strange method of this method is indicated to Loyda et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.63, and p.80 (1990).

The organic soluble iodide is used as an accelerator.

Other nickel coupling reactions are indicated to Yamamoto, Progress in Polymer Science, Vol.17, and p.1153 (1992).

The mixture of dihalo aromatic compounds is processed by an excessive amount of nickel (1, 5-cyclo-octadiene) complexes in the inactive solvent.

When applying to the reagin mixture of two or more sorts of aromatic JIHARIDO, all the nickel coupling reactions give a random copolymer intrinsically. This polymerization reaction stops by adding a small amount of water to a polymerization reaction mixture. Thereby, an end halogen group is replaced by the hydrogen group. Or in this reaction, monofunctional aryl HARIDO may be used as a chain terminator, and an end aryl group is formed in this case.

Setting like 1 operative condition, polymer of the ingredient (b) of the second mode of this invention contains a different conjugate group from the above-mentioned fluorene and an amine group. This polymer is manufactured using the described method which introduces at least one different conjugate monomer compound from a fluorene and an amine group.

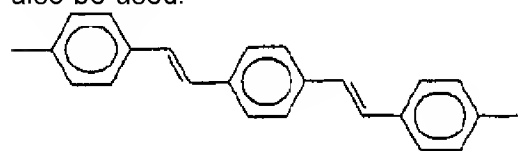
The example of a conjugate monomer includes stilbene, tolan, and  $C_6-C_{20}$  mononuclear / polynuclear-aromatic-hydrocarbon, and  $C_2-C_{10}$  mononuclear / polynuclear heterocycle.

The example of mononuclear/polynuclear aromatic hydrocarbon contains benzene, naphthalene, an acenaphthene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, rubrene, and a chrysene. The example of mononuclear / polynuclear heterocycle 5 member heterocycle, for example, a franc, a thiophene, Pyrrole, oxazol, an isoxazole, a thiazole, isothiazole, Imidazole, oxadiazole, thiadiazole, and a pyrazole, 6 member heterocycle, for example, pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, Triazine and tetrazene, and a benzo condensed ring system, for example, benzoxazole, Benzothiazole, benzimidazole quinoline, an isoquinoline, Cinnoline, quinazoline, quinoxaline, phthalazine, benzo thiadiazole, benzotriazine and a polynuclear condensed ring system, for example, phenazine, phenanthridine, an acridine, carbazole, and diphenylene oxide are included. Usually, the conjugated compound whose carbon number is 30 or less pieces is effective in this invention. The request may replace this by one or more substituents which do not have an adverse effect on the photoluminescence characteristic of a polymer composition. The example of a substituent A  $C_1-C_{20}$  hydrocarbaryl group and  $C_1-C_{20}$  (thio) alkoxy group,  $C_1-C_{20}$  (thio) aryloxy group, cyano, fluoro, chloro, and  $C_1-C_{20}$  alkoxy carbonyl and  $C_1-C_{20}$  aryloxy carbonyl and  $C_1-C_{20}$  carboxyl and an alkyl (aryl) sulfonyl group are included. The substituent known as a photoluminescence

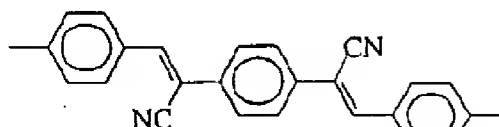


disappearance agent [ like / arylcarbonyl and nitro ] is not desirable.

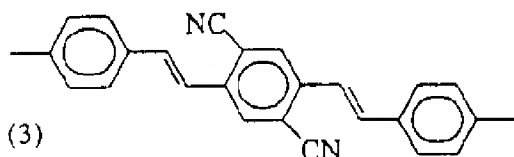
Lower type (1) The conjugate monomer which is shown by - (8) and which has a more complicated structure can also be used.



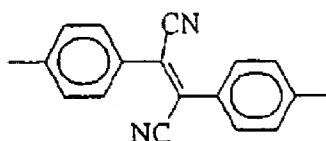
(1)



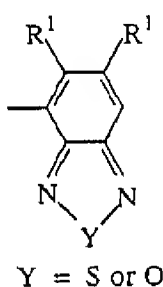
(2)



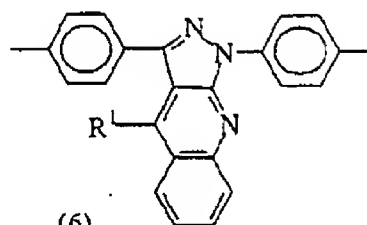
(3)



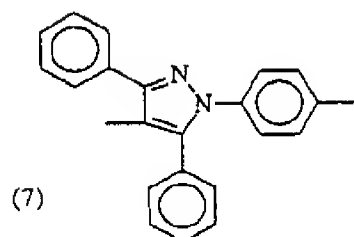
(4)



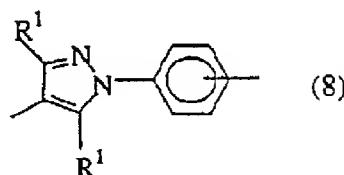
(5)



(6)

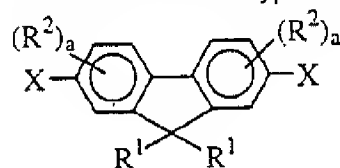


(7)

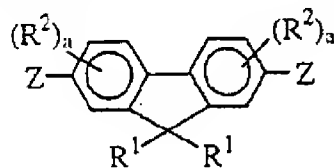


(8)

In manufacture of polymer of fluorene content monomer this invention, an effective fluorene content monomer contains a lower-type compound.



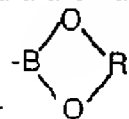
(XIII)



(XIV)

it being the same as the above-mentioned regulation and X of R¹, R², and a are halogen portions independently

among an upper type — Z — independent —B(OH)₂ and —B(OR⁴)₂— or



It comes out, and it is, R⁴ is a C₁-C₁₀ alkyl group independently here, and R⁵ is a C₂-C₁₀ alkylene group independently.

Although X is chlorine or bromine preferably, it is bromine most preferably. Z is cyclic rag NETO preferably derived from ethylene glycol or propylene glycol.

A boron content fluorene compound is manufactured by a suitable method. The example of the reaction condition for manufacture of a boron content compound is indicated to Remmers et al., Macromolecular Rapid Communications, Vol.17, and pp.239–253 (1996). A corresponding dihalo functional compound is converted into a dilithio derivative corresponding by a reaction with 2-Eq butyl lithium. A dilithio derivative and JIBORON acid ( $Z=B(OH)_2$ ) corresponding by hydrolysis after the reaction of trialkyl borate are obtained. JI (cyclic) rag NETO is

obtained by esterification of JIBORON acid by alkylene diol, for example, ethylene glycol.

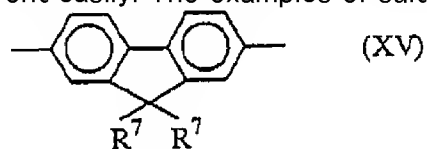
The amine content monomer for composition of the copolymer of the first mode of amine content monomer this invention is manufactured by U.S. Pat. No. 5,728,801 by the method of a statement.

In the second mode of a polymer blend, this invention the copolymer of the first mode of (a) this invention One to 99 mass percent, And it is a constituent as for which 99 to 1 mass percent contains at least one sort of polymer which contains the conjugate group besides Motomochi of formula (II), (III), and (IV) by the basis of (b) type (I), and request.

The feature of Aminco polymer of the first mode of this invention is that the barrier to the hole injection from an anode is low. Therefore, the electroluminescence device containing at least one sort of this copolymer shows turn-on voltage usually lower than the device which does not contain this polymer. introduction of this copolymer to a device is performed that Aminco polymer constitutes the multilayer device to which it adhered as another layer, or by constituting the one-layer device which Aminco polymer is mixed with a light emitting polymer, and this mixture resembles further and to which it adheres.

Preferably an ingredient (a) an ingredient (a) and on the basis of the weight of (b) At least 1%, It contains 95 or less % 95 or less % 99 or less % at least 20% most preferably at least 10%.

The ingredient (b) of a blend of this invention may be the conjugate homopolymer or the randomness, the block, or other copolymers which have a degree of polymerization of at least 3. Preferably, this homopolymer or copolymer has high fluorescence, and it dissolves it in almost all the usual organic solvent easily. The examples of suitable



polymer containing a conjugate group are Polyful Oren and lower type (XV).

(Inside of upper type and  $R^7$  is a  $C_1-C_{12}$  hydrocarbyl group independently)

A \*\* monomer unit and formula (1) Other copolymers containing other monomer units chosen from – (8) are included.

Other modes of polymer use this invention are the films formed from polymer of this invention. This film can be used for a polymer light emitting diode. Preferably, this film is used as a luminous layer or a charge carrier transporting bed. This polymer can be used also as the protective coating of an electron device, or fluorescence coating. The thickness of this coating or a film changes with uses. Usually, this thickness is 0.01–200 microns. When using this coating as fluorescence coating, the thickness of this coating or a film is 50–200 microns. When using this coating as an electronic protective layer, the thickness of this coating is 5–20 microns. When using this coating for a polymer light emitting diode, the layer thickness formed is 0.05–2 microns. Oligomer or polymer of this invention forms the film where the outstanding pinhole twists or which does not have a defect. This film can be formed by the publicly known method containing spin coating, spray coating, dip coating, and roller coating. This coating applies a constituent to a substrate and is formed by a method including giving the conditions in which a film forms this applied constituent. The conditions which form a film change with applying methods. Preferably, the solution processing method is used and 0.1 – 10 mass-percent solution of polymer of the request in the usual organic solvent is used. As for a film formation constituent, it is preferred to thin coating that oligomer of 0.5 to 5.0 mass percent or polymer is included. Subsequently, this constituent is applied to a suitable substrate by the desired method, and a solvent evaporates. A remains solvent is removed by a vacuum and/or heating. When the boiling point of a solvent is low, it is desirable for solution concentration to be low, for example, it is 0.1 to 2%. When the boiling point of a solvent is high, high concentration, for example, 3 to 10%, is desirable.

The mode of further others of this invention is related with the organic electroluminescence (EL) device containing the film of polymer of this invention. Usually an organic electroluminescence device adds positive bias to a device, pours an electron hole into an organic film from an anode, and consists of an organic film inserted between the cathode and the anode like [ in the case of applying an electron to an organic film from a cathode ]. The

combination of an electron hole and an electron makes a ground state produce the excitation which causes luminescence collapse by separating a photon. An anode is usually actually a mixed oxide of tin and indium because of [ the ] conductivity and permeability. Glass or a transparent base material like a plastic adheres to this mixed oxide (ITO), and it can observe the light which emitted light from the organic film. This organic film may be a complex which consists of many layers which have the function which each became independent of. The layer which an electron hole is poured in from an anode and adjoins an anode needs to have the function to send an electron hole. Similarly, the layer which adjoins a cathode needs to have the function to send an electron. In many cases, an electron hole (electron) transporting bed also functions as a luminous layer. In a certain case, one layer exhibits the function of both electron hole transportation and electron transportation, and emits light in light to it. Each layers of all of an organic film may be polymer, or may be the combination of the film of polymer, and the film of a small molecule. As for the thickness of the whole organic film, it is preferred that it is less than 1000 nm. As for this thickness, it is more preferred that it is less than 500 nm. This thickness is less than 300 nm most preferably. One embodiment of this invention is an EL device with which an organic film contains at least one sort of the polymer composition of this invention.

A substrate and the ITO glass as an anode are used for coating after the usual washing by the detergent, an organic solvent, and UV ozonization. A coat is first carried out by the thin layer of a conductive substance, and a hole injection is promoted. This substance becomes a conductive film including a copper phthalocyanine, poly aniline, and poly (3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDT) by doping the last two with strong organic acid (styrene sulfonic acid), for example, poly. As for this layer thickness, it is preferred that it is 200 nm or less, and it is more preferred that it is 100 nm or less.

When using another electron hole transporting bed, the polymer arylamine of a statement may be used for U.S. patent application 08th of February 23, 1996 application / No. 606,180, U.S. patent application 08th of August 13, 1996 application / No. 696,280, and U.S. Pat. No. 5,728,801. Other publicly known electron hole free passage polymer, for example, a polyvinyl carbazole, may be used. Next, the tolerance of this layer to the corrosion by the solution of the copolymer film applied is clearly [ for formation of a multilayer device ] important. Since the copolymer of this invention is applied as xylene or a toluene solution, an electron hole transporting bed needs to be insolubility to these solvents. 500 nm or less of this layer thickness [ 300 nm or less of ] is 150 nm or less most preferably. Or electron hole transportation polymer of this device may be chosen from semi-conductive polymer, for example, the doped poly aniline, the doped poly (3,4-ethylene dioxythiophene), and the doped polypyrrole. It means [ "to dope" ] mixing with the additive agent which makes higher conductivity of the polymer composition which can obtain semi-conductive polymer (for example, poly (3,4-ethylene dioxythiophene) and the EMERARUJIN base of poly aniline). Preferably, a conductive polymer is obtained by mixing poly (3,4-ethylene dioxythiophene) with polymer acid. This polymer acid is poly (styrene sulfonic acid) most preferably including a sulfonic group. It is a polymer composition most preferably obtained by mixing poly (3,4-ethylene dioxythiophene) with at least 2-Eq poly (styrene sulfonic acid).

This is applied by heating evaporation of low-molecular-weight material, or solution coating of polymer by the solvent which does not give a damage to a lower layer when using an electron transport layer.

the example of low-molecular-weight material — the metal complex (Burrows et al.) of 8-hydroxyquinoline It indicates to Applied Physics Letters, Vol.64, and pp.2718-2720 (1994), the metal complex (Hamada et al.) of 10-hydroxybenzo(h) quinoline It indicates to Chemistry Letters and pp.906-906 (1993), 1, 3, 4-oxadiazole (it indicates to Hamada et al., Optoelectronics-Devices and Technologies, Vol.7, and pp.83-93 (1992)), 1,3,4-triazole (it indicates to Kido et al., Chemistry Letters, and pp.47-48 (1996)), And dicarboxyimide of perylene (it indicates to Yoshida et al., Applied Physics Letters, Vol.69, and pp.734-736 (1996))

\*\*\*\*\*.

the example of a polymer electron transport material — 1, 3, and 4-oxadiazole content polymer (Li et al.) Journal of Chemical Society, pp.2211-2212 (1995), and Yang and Pei, It indicates to Journal of Applied Physics, Vol.77, and pp.4807-4809 (1995), 1,3,4-triazole content polymer (Strukelj et al., Science, Vol.267, and pp.1969-1972 (it indicates to 1995).) quinoline content polymer (Yamamoto et al., Japan Journal of Applied Physics, Vol.33, pp.L250-L253 (1994), and O'Brien et al.) They are a statement and cyano PPV (it indicates to Weaver et al., Thin Solid Films, Vol.273, and pp.39-47 (1996)) Synthetic Metals, Vol.76, and pp.105-108 (1996). 500 nm or less of this layer thickness [ 300 nm or less of ] is 150 nm or less most preferably.

It adheres to metallic cathodes by heating evaporation or sputtering. The thickness of a cathode is 100 nm - 10,000 nm. Desirable metal is calcium, magnesium, indium, and aluminum. The alloy of these metal may also be used.

The alloy of magnesium containing the alloy of aluminum and at least 80% of magnesium containing 1 to 5% of

lithium is preferred.

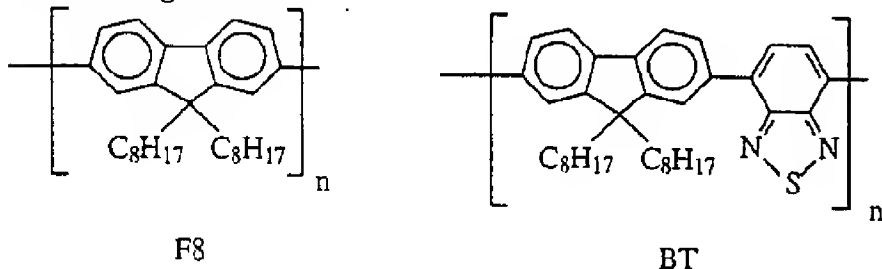
EL device of this invention emits light at the fluorescence efficiency of at least 0.1 lumen per watt, when the voltage of 50 volts or less is impressed, but this is a maximum of 2.5 lumens per watt.

In a desirable embodiment, an electroluminescence device, At least one sort of copolymers of this invention arranged between an anode material and a cathode material are included so that an electron hole may be poured into an electron hole transportation polymer film from an anode material when voltage is impressed, an electron may hit a luminescence polymer film from a cathode material and light may arise from a luminous layer.

An "anode material" means the translucent or transparent conductive film which functions between 4.5 eV (eV) – 5.5eV. The example is an oxide of indium and tin, a mixed oxide, and gold. A "cathode material" means the conductive film which functions between 2.5 eV – 4.5 eV. The example is lithium, calcium, magnesium, indium, silver, aluminum, ytterbiums, and these alloys.

The example below an example is a thing for explanation, and does not limit a claim.

Aminco polymer in this example has the structure of formula (V) – (XII). Other polymer named in this example has the following structures.



The blend of the second mode of this invention is manufactured by mixing Aminco polymer of the first mode of this invention with F8 or the mixture of F8 and BT. "3BTF8" expresses the blend of BT of 3 mass percents in F8, and 5BTF8 expresses the blend of BT of 5 mass percents in F8 similarly.

Composition of these polymer and the precursor monomer of those, It is indicated to simultaneous \*\*\*\* American patent application serial number 08/No. 956,797 of October 23, 1997 application of a name called PCT public presentation No.WO 97/05184, and "Process for Preparing Conjugated Polymers".

Spin coating of the xylene solution of a polymer blend is carried out on example 1–monolayer device ITO glass, and subsequently a calcium cathode is made to adhere. The monolayer electroluminescence device was manufactured.

This polymer blend ingredient is 5BTF8 and Aminco polymer. The device operation parameter in the luminosity of 1000Cd/m<sup>2</sup> is shown in Table 1 with the efficiency obtained by formula  $\pi L (10JV)$  (L is 1000Cd/m<sup>2</sup>), i.e., lumen/watt. Bias voltage (V) is the voltage at the time of the luminosity of 1000Cd/m<sup>2</sup> being obtained, and similarly, current density (J) is current per unit area of the device in 1000Cd/m<sup>2</sup>, and it shows it by mA/cm<sup>2</sup>.

デバイス	フィルム 厚さ (nm)	アミンコ ポリマー	比	V	J (mA/cm <sup>2</sup> )	ルーメン ／ワット
1 a	150	none	0:1	16.8	39.1	0.48
1 b	100	TFB	1:3	6.6	21.9	2.17
1 c	100	PFB	1:3	5.6	63.4	0.88
1 d	150	PFMO	1:3	9.3	41.6	0.81
1 e	150	BFE	1:5	10.9	47.7	0.60
1 f	150	BFE	1:3	5.6	21.1	2.66
1 g	150	PFB	1:3	9.3	37.5	0.90

Table 1 Monolayer device

Rather than what uses as a base the polymer film containing Aminco polymer, the device 1a which uses as a base the polymer film which does not contain weight ratio Aminco polymer of Aminco polymer to \*5BTF8. In order to attain the luminosity of 1000Cd/m<sup>2</sup>,

high driver voltage was needed. This had the lowest efficiency.

Example 2—two-layer device 2 phase device was manufactured by carrying out spin coating of the first layer (BFA or PFA) from the polymer solution in N,N-dimethylformamide. The formed film was dried at 60–90 °C under vacuum. The second layer was formed by spin coating from the xylene solution of polymer or a polymer blend. The layer 2 in each case is a luminous layer.

デバイス	層 1 (nm)	層 2 (nm)*	V	J (mA/cm <sup>2</sup> )	ルーメン /ワット
1 a	—	5BTF8 (150)	16.8	39.1	0.48
2 a	BFA(25)	5BTF8 (100)	9.3	36.5	0.93
2 b	PFA(25)	3BTF8 (100)	8.4	31.8	1.17
2 c	BFA(40)	F8(150)	最大輝度 = 120Cd/m <sup>2</sup> at 24volts		
2 d	BFA(60)	10wt. % TFMO/90 wt. % F8 (100)	11	174	0.16

Table 2 Two-layer device

The number in \* parenthesis is film thickness (nm).

Voltage required in order to attain the luminosity of 1000Cd/m<sup>2</sup> falls remarkably, and it is shown by when the layer of Aminco polymer of this invention exists the characteristic of 2a and 2b between ITO and the layer 2 (luminous layer) as compared with the characteristic of 1a that efficiency improves simultaneously. The device 2d has a light emitting polymer layer containing Aminco polymer of this invention, and, on the other hand, 2c does not have it.

Although the former attains 1000Cd/m<sup>2</sup> at 11 volts, the latter is also in 24 volts becoming only 120 Cd(s)/m<sup>2</sup>.

These results show clearly the advantage of the copolymer of this invention of both as an electron hole transporting bed and a blend ingredient of a luminous layer.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2002-506481  
(P2002-506481A)

(43)公表日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21)出願番号 特願平11-553048  
(86)(22)出願日 平成11年4月9日(1999.4.9)  
(85)翻訳文提出日 平成11年12月14日(1999.12.14)  
(86)国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 0 7 7 6 8  
(87)国際公開番号 W O 9 9 / 5 4 3 8 5  
(87)国際公開日 平成11年10月28日(1999.10.28)  
(31)優先権主張番号 0 9 / 0 6 3 , 6 1 5  
(32)優先日 平成10年4月21日(1998.4.21)  
(33)優先権主張国 米国 (US)  
(81)指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, KR, SG

(71)出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー  
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, ダウ センター 2030  
(72)発明者 ウー, エドマンド ピー.  
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, メイフィールド レーン 300  
(72)発明者 バーニアス, マーク ティー.  
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, メイフィールド レーン 401  
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

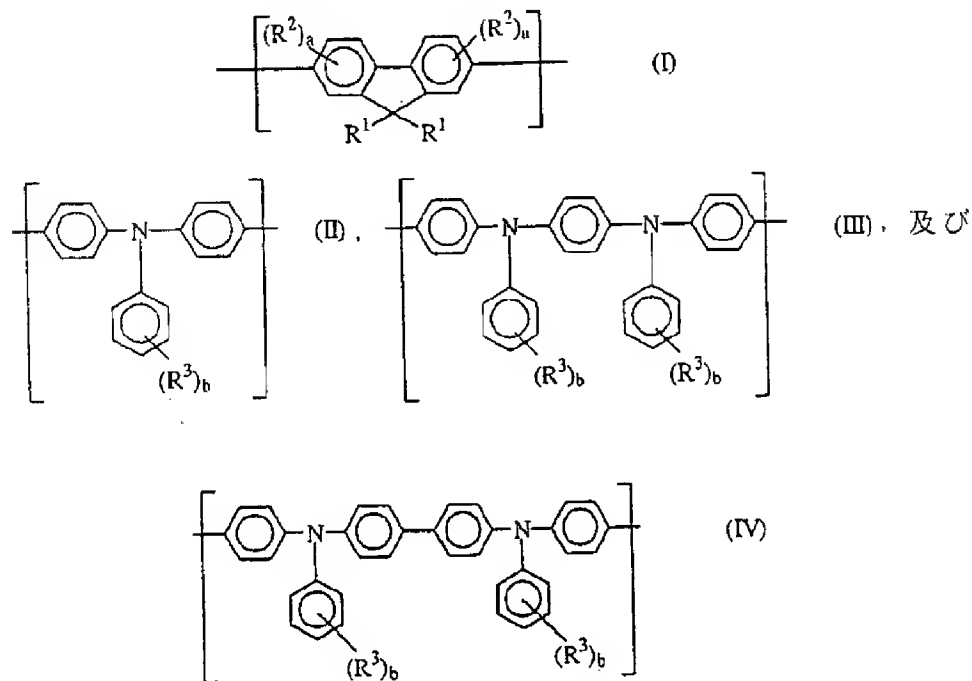
(54)【発明の名称】 フッ素含有ポリマー及びエレクトロルミネッセンスデバイス

(57)【要約】

式(I)の基を10~90重量%及び式(II)、(III)、及び(IV)の基並びにこれらの混合物を10~90重量%含むコポリマー(式中、R<sup>1</sup>は独立に、H、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>ヒドロカルビルもしくはS、N、O、PもしくはS1原子を1個以上含むC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>ヒドロカルビル、C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>ヒドロカルビルカルボニルオキシ、C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>アリール(トリアルキルシロキシ)であり、又は両方のR<sup>1</sup>はフルオレン環上において9-炭素と、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>環式脂肪族構造又はS、N、もしくはOのヘテロ原子を1個以上含むC<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>環式脂肪族構造を形成し、R<sup>2</sup>は独立に、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>ヒドロカルビルオキシ、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>チオエーテル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>ヒドロカルビルカルボニルオキシ又はシアノであり、R<sup>3</sup>は独立に、カルボキシル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ又は式-CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>(式中、R<sup>4</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキルである)の基であり、a及びbは独立に0~3の整数である)。

## 【特許請求の範囲】

1. 下式(I)の基を10～90重量パーセントと、下式(II)、(III)、及び(IV)より選ばれる基又及びこれらの混合物を10～90重量パーセント含むコポリマー。



上式中、 $\text{R}^1$ は独立に、H、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  ヒドロカルビルもしくはS、N、O、PもしくはSi原子を1個以上含む $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  ヒドロカルビル、 $\text{C}_4\text{--C}_{16}$  ヒドロカルビルカルボニルオキシ、 $\text{C}_4\text{--C}_{16}$  アリール（トリアルキルシロキシ）であり、又は両方の $\text{R}^1$ はフルオレン環上において9-炭素と、 $\text{C}_5\text{--C}_{20}$  環式脂肪族構造又はS、N、もしくはOのヘテロ原子を1個以上含む $\text{C}_4\text{--C}_{20}$  環式脂肪族構造を形成し、

$\text{R}^2$ は独立に、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  ヒドロカルビル、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  ヒドロカルビルオキシ、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  チオエーテル、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  ヒドロカルビルカルボニルオキシ又はシアノであり、

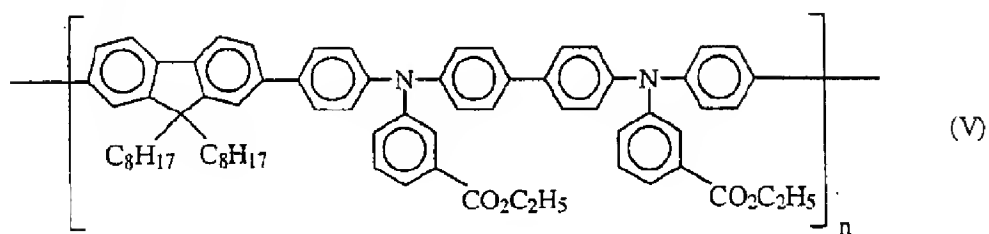
$\text{R}^3$ は独立に、カルボキシル、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  アルキル、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  アルコキシ又は式 $\text{---CO}_2\text{R}^4$ （式中、 $\text{R}^4$ は $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  アルキルである）の基であり、

a及びbは独立に0～3の整数である。

2. (a)式(I)と(b)式(II)、(III)、もしくは(IV)、又はこれらの混合物の基

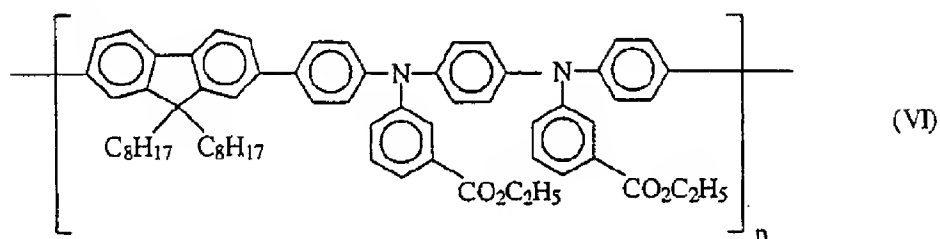
からなる、請求項1記載のコポリマー。

3. 下式を有する請求項2記載のコポリマー。



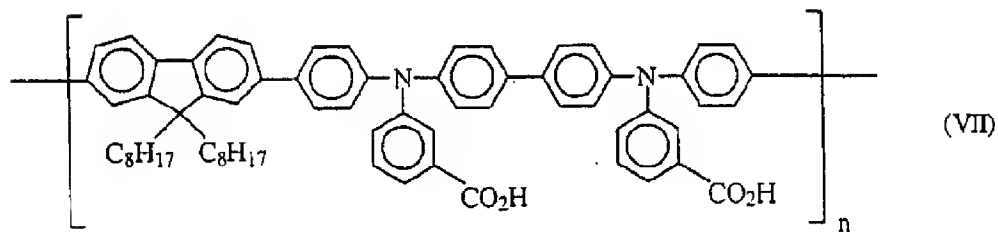
上式中、 $n$ は3より大きい数である。

4. 下式を有する請求項2記載のコポリマー。



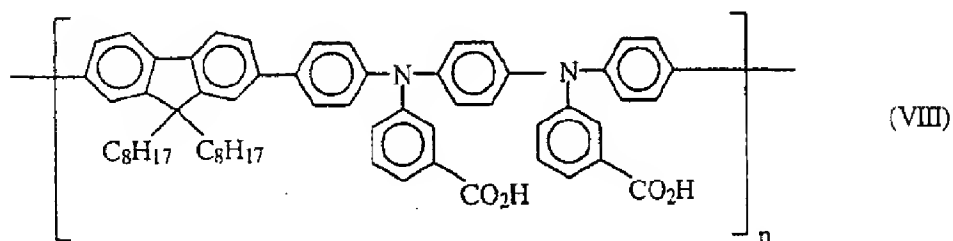
上式中、 $n$ は3より大きい数である。

5. 下式を有する請求項2記載のコポリマー。



上式中、 $n$ は3より大きい数である。

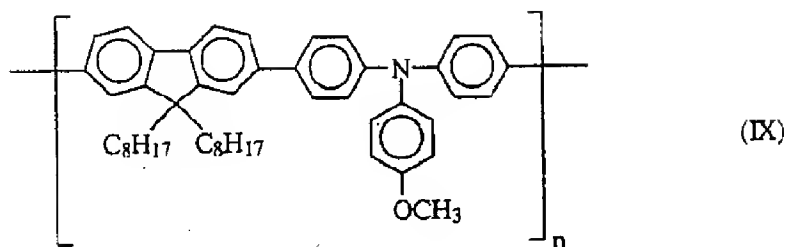
6. 下式を有する請求項2記載のコポリマー。





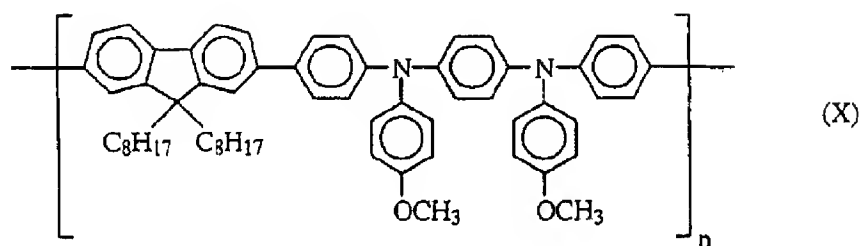
上式中、 $n$ は3より大きい数である。

7. 下式を有する請求項2記載のコポリマー。



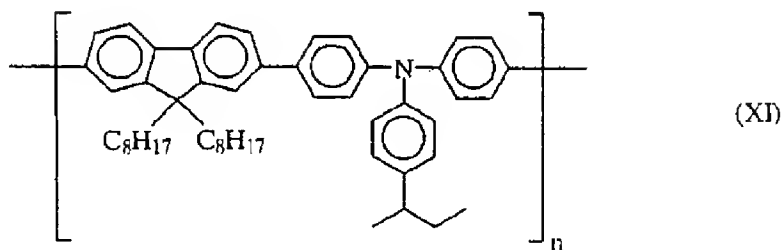
上式中、 $n$ は3より大きい数である。

8. 下式を有する請求項2記載のコポリマー。



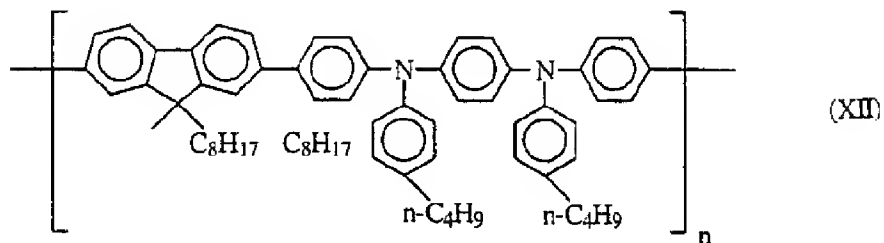
上式中、 $n$ は3より大きい数である。

9. 下式を有する請求項2記載のコポリマー。



上式中、 $n$ は3より大きい数である。

10. 下式を有する請求項2記載のコポリマー。



上式中、 $n$ は3より大きい数である。

11. (a)請求項1記載のコポリマーを1～99重量パーセントと (b) 式(I)の基及び所望により式(II)、(III)、もしくは(IV)の基以外の共役基を含む少なくとも1種のポリマーを99～1重量パーセント含む組成物。

12. アノード材料とカソード材料の間に配置され、少なくとも1つがエレクトロルミネッセンス有機フィルムである少なくとも1つの有機フィルムを含むエレクトロルミネッセンスデバイスであって、電圧を印加すると、前記エレクトロルミネッセンス有機フィルムがこのデバイスの透明な外部部分を通して通過する可視光を発し、前記少なくとも1つの有機フィルムが請求項1記載のコポリマーのフィルムであるエレクトロルミネッセンスデバイス。

13. アノード材料とカソード材料の間に配置され、少なくとも1つがエレクトロルミネッセンス有機フィルムである少なくとも1つの有機フィルムを含むエレクトロルミネッセンスデバイスであって、電圧を印加すると、前記エレクトロルミネッセンス有機フィルムがこのデバイスの透明な外部部分を通して通過する可視光を発し、前記少なくとも1つの有機フィルムが請求項11記載の組成物のフィルムであるエレクトロルミネッセンスデバイス。

14. アノードとカソードの間に配置された有機フィルムを含む

エレクトロルミネッセンスデバイスであって、電圧を印加すると、前記有機フィルムからこのデバイスの透明な外部部分を通して発光し、前記有機フィルムの少なくとも1つの成分が請求項1記載のコポリマーであるエレクトロルミネッセンスデバイス。

15. 前記有機フィルムが3級アミンポリマーもしくはコポリマーをさらに含み、アミン部分の窒素原子の少なくとも一部がポリマー主鎖の一部である、請求項14記載のデバイス。

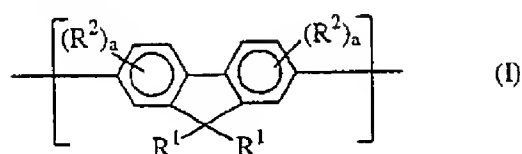
16. 前記有機フィルムがアミンポリマーもしくはコポリマーをさらに含み、アミン部分の窒素原子がポリマー主鎖の一体部分である、請求項14記載のデバイス。

## 【発明の詳細な説明】

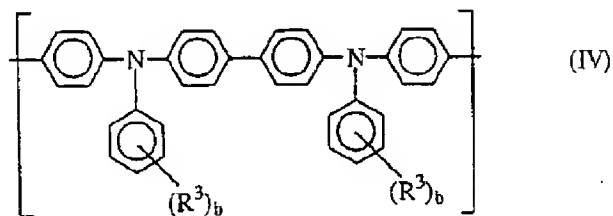
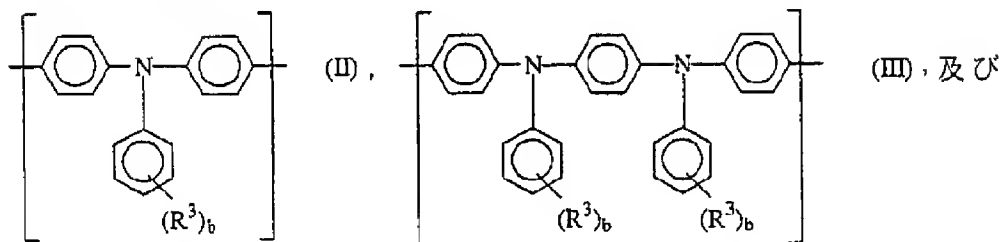
## フッ素含有ポリマー及びエレクトロルミネッセンスデバイス

共役基を含むポリマーは、有機ベース発光ダイオードの製造用の材料として有効であることが知られている。しかし、低駆動電圧におけるその発光及び効率はある用途において望ましいものよりも低い。従って、効率の向上したデバイス及び低駆動電圧においてもより高い輝度を与えることのできるデバイスが要求されている。

一態様において、本発明は下式(I)



の基を10～90重量パーセント、及び下式(II)、(III)、及び(IV)



より選ばれる基並びにこれらの混合物を10～90重量パーセント含むコポリマーである。

上式中、R<sup>1</sup>は独立に、H、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ヒドロカルビルもしくはS

、N、O、PもしくはSi原子を1以上含むC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ヒドロカルビル、C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> ヒドロカルビルカルボニルオキシ、C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> アリール（トリアルキルシロキシ）

であり、又は両方の $R^1$ はフルオレン環上において9-炭素と、 $C_5-C_{20}$ 環式脂肪族構造又はS、N、もしくはOのヘテロ原子を1以上含む $C_4-C_{20}$ 環式脂肪族構造を形成し、

$R^2$ は独立に、 $C_1-C_{20}$ ヒドロカルビル、 $C_1-C_{20}$ ヒドロカルビルオキシ、 $C_1-C_{20}$ チオエーテル、 $C_1-C_{20}$ ヒドロカルビルカルボニルオキシ又はシアノであり、

$R^3$ は独立に、カルボキシル、 $C_1-C_{20}$ アルキル、 $C_1-C_{20}$ アルコキシ又は式 $-CO_2R^4$  (式中、 $R^4$ は $C_1-C_{20}$ アルキルである)の基であり、

a及びbは独立に0～3の整数である。

第二の態様において、本発明は、(a)本発明の第一の態様のコポリマーを1～99重量パーセント、及び(b)式(I)の基及び所望により式(II)、(III)及び(IV)の基以外の共役基を含む少なくとも1種のポリマーを99～1重量パーセント含む組成物である。

第三の態様において、本発明は、アノード材料とカソード材料の間に配置された少なくとも1つの有機フィルム (このうち少なくとも1つは発光性有機フィルムである) を含み、電圧印加において、バイアスをかけた際に、アノード材料に隣接する有機フィルムにアノード材料から正孔が注入され、カソード材料に隣接する有機フィルムにカソード材料から電子が注入され、発光性有機フィルムから発光し、少なくとも1つの層が本発明の第一の態様のコポリマーを含むエレクトロルミネッセンス (EL) デバイスである。

本発明のコポリマーは、エレクトロルミネッセンスデバイスにおいて発光及び／又は正孔透過層として用いた場合に、本発明のコポ

リマーを含まない同じデバイスよりも低駆動電圧においてより高い効率及びより高い輝度を与える。効率はルーメン／ワット (lm/W) で表される。本発明のこれらの利点は、以下の記載より明らかとなるであろう。

「共役基」とは、二重結合、三重結合及び／又は芳香族環を含む部分を意味する。そのような基のポリマーへの混入は、その光吸収性、イオン化能、及び／又は電子特性を向上させるために用いられる。「ヒドロカルビル」とは、特に示さ

ない限り、水素と炭素のみを含む有機部分を意味し、芳香族、脂肪族、環式脂肪族、及び2以上の脂肪族、環式脂肪族及び芳香族部分を含む部分を含む。

上記式において、 $R^1$  は好ましくはH、 $C_1-C_{12}$  アルキル、 $C_6-C_{10}$  アリールもしくはアルキル置換アリール、 $C_4-C_{16}$  ヒドロカルビルカルボニルオキシ、( $C_9-C_{16}$  アリール) トリアルキルシロキシ、末端ヒドロキシを有するポリ(アルキレンオキシ)基、 $C_1-C_{10}$  ヒドロカルビルオキシ、又は以下の式 $-(CH_2)_b C O_2 R^6$ 、 $-(CH_2)_b S O_3 R^6$ 、 $-(CH_2)_b N(R^1)_2$ 、 $-(CH_2)_b N^+(R^1)_3$ 、又は $-(CH_2)_b C N$ (式中、 $R^6$  は $C_1-C_6$  ヒドロカルビル、H、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 又は $K^+$ であり、 $b$ は上記の規定と同じである)の基である。2つの $R^1$ がフルオレン環の9-炭素原子と環構造を形成する場合、形成される環構造は好ましくは $C_5-C_{20}$ 環式脂肪族構造又はS、NもしくはOのヘテロ原子を1以上含む $C_1-C_{20}$ 環式脂肪族構造であり、より好ましくは $C_5-C_{10}$ 脂肪族環又はSもしくはOを1以上含む $C_4-C_{10}$ 脂肪族環であり、最も好ましくは $C_5-C_{10}$ シクロアルキル又は酸素を含む $C_4-C_{10}$ シクロアルキルである。

上記式(I)中のフルオレン基は、3位、4位、5位もしくは6位において、オリゴマーもしくはポリマーの形成又はこのオリゴマー

もしくはポリマーのその後の使用のための加工に悪影響を与えない置換基( $R^2$ )で置換していてもよい。好ましくは、 $R^2$ は $C_1-C_4$ アルコキシ、フェノキシ、 $C_1-C_4$ アルキル、フェニル又はシアノである。しかし、 $a$ は好ましくは0である。

式(I)の基は好ましくはコポリマー中に、このコポリマーの重量を基準として少なくとも10パーセント、より好ましくは少なくとも20パーセント、最も好ましくは少なくとも50パーセント、そして好ましくは99パーセント以下、より好ましくは85パーセント以下、最も好ましくは75パーセント以下の量存在する。式(II)、(III)、及び(IV)の基はコポリマー中に、このコポリマーの重量を基準として好ましくは少なくとも5パーセント、より好ましくは少なくとも10パーセント、最も好ましくは少なくとも20パーセント、そして好ましくは95パーセント以下、より好ましくは85パーセント以下、最も好ましくは75パーセント以下の量存在

する。

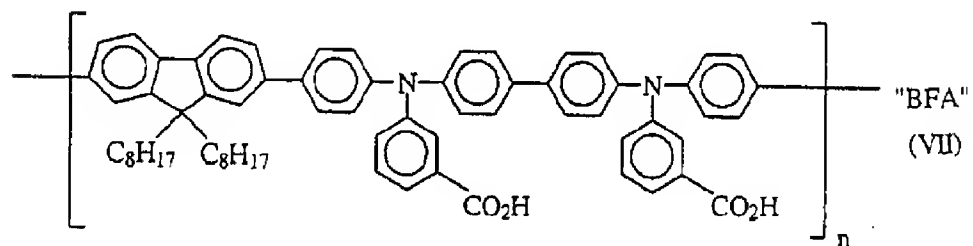
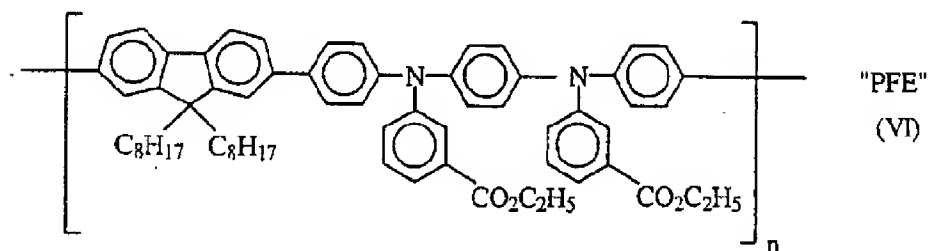
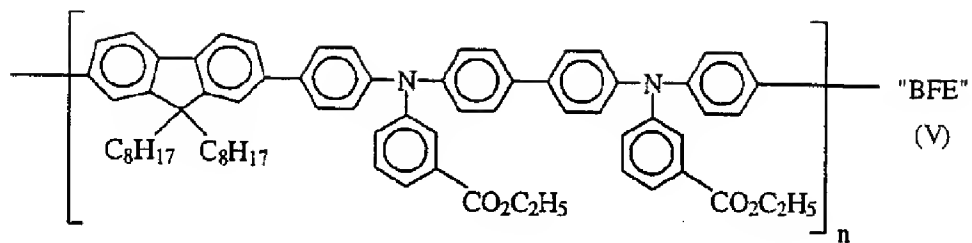
本発明のポリマー及びブレンドは希釈溶液中又は固体状態において強力なフォトルミネッセンスを示す。そのような材料を300～700ナノメートル(nm)の波長の光に露光すると、この材料は400～800nmの範囲の波長の光を発光する。より好ましくは、この材料は350～400nmの光を吸収し、400～650nmの範囲の波長の光を発光する。本発明のポリマー及びブレンドは通常の有機溶剤に容易に溶解する。これは従来の方法によって薄フィルムもしくはコーティングに加工することができる。

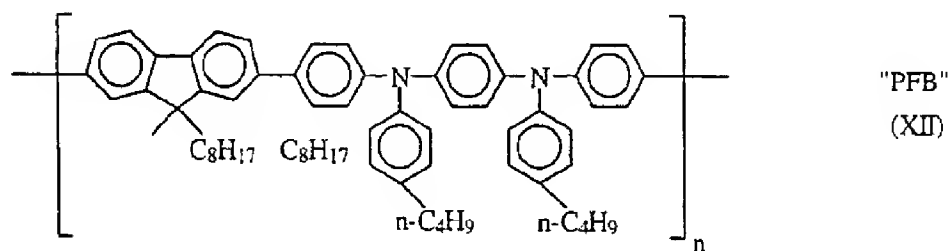
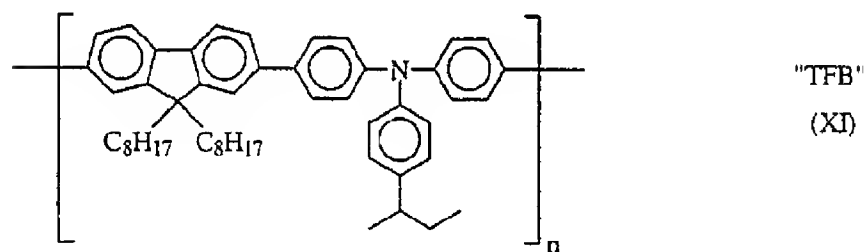
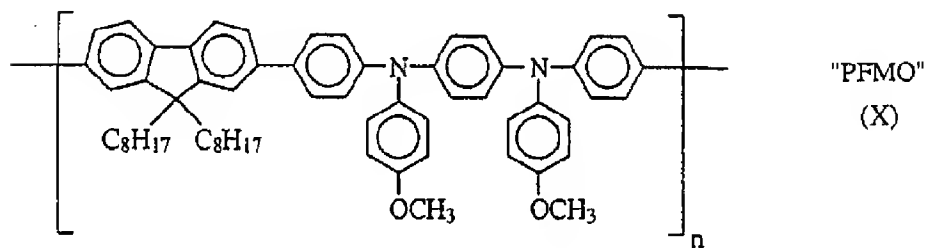
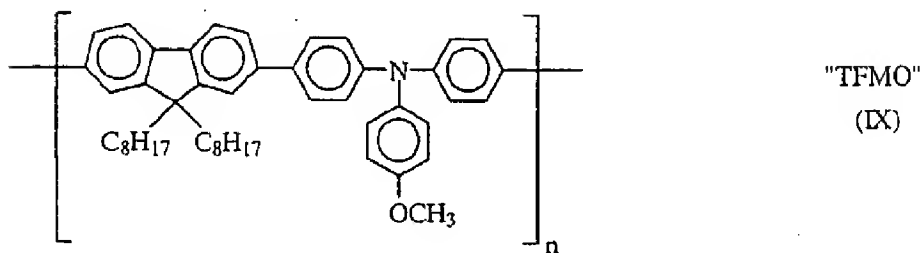
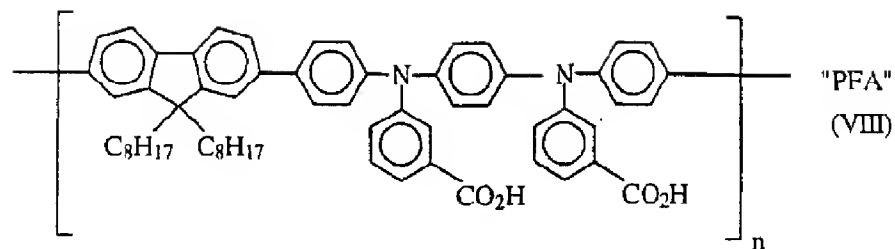
本発明のフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは、好ましくは1000ドルトン以上、より好ましくは5000ドルトン以上、さらにより好ましくは10,000ドルトン以上、さらにより好ましくは15,000ドルトン以上、最も好ましくは20,000ドルトン以上、そして好ましくは1,000,000ドルトン以下、より好ましくは500,000ドルトン以下、

最も好ましくは200000ドルトン以下の重量平均分子量を有する。分子量はポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィーにより測定する。本発明のポリマーの重合度は好ましくは少なくとも3である。

好ましくは、本発明のコポリマーは5以下、より好ましくは4以下、さらにより好ましくは3以下、さらにより好ましくは2.5以下、最も好ましくは2.0以下の多分散度( $M_w/M_n$ )を示す。

好ましくは、本発明の第一の態様のコポリマーは以下の構造を1つ有する。





上式中、 $n$ は3より大きな数である。

#### ポリマーの製造方法

式(I)~(IV)の基を含むポリマーは、適当な方法によって製造してよいが、好



ましくは以下に記載の方法の1つによって製造する。芳香族ボロネートと臭素の縮合反応（通常、Suzuki反応と呼ばれている）は、N.Miyaura and A.Suzuki, Chemical Reviews, Vol.95, pp.457-2483 (1995) に記載されている。この反応は高分子量ポリマー及びコポリマーの製造に適用することができる。ポリマーを製造するため、式(I)～(IV)より選ばれる内部基を有するジブロミド、又はその混合物を等量の、式(I)～(IV)より選ばれる内部基を有するジボロン酸(diboronic acid)もしくはジボロネート、又はこれらの混合物と、Pd及びトリフェニルホスフィンの触媒作用の下で反応させる。この反応は通常70℃～120℃において、トルエンのような芳香族炭化水素溶剤中で行われる。他の溶剤、例えばジメチルホルムアミド及びテトラヒドロフランも単独で又は芳香族炭化水素との混合物として用いてよい。HBrスカベンジャーとして水性塩基、好ましくは炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウムを用いる。反応体の反応性によって、重合反応は2～100時間かかる。他の反応条件は、T.I.Wallow and B.M.Novak, Journal of Organic Chemistry, Vol.59, pp.5034-5037 (1994)、M.Remmers, M.Schulze and G.Wegner, Macromolecular Rapid Communications, Vol.17, pp.239-252 (1996)、及び米国特許第5,777,070号に記載されている。式(I)～(IV)より選ばれる内部基の1つのタイプを有するジブロミドを式(I)～(IV)より選ばれる異なる内部基を有する硼素含有モノマーと反応させた場合に他のコポリマーが得られる。所望により、この反応において連鎖停止剤として、一官能性アリールハライドもしくはアリールボロネートを用いてよく、これにより末端アリール基が形成される。高分子量ポリマーを製造するため、Suzuki重合反

応において、ジボロン酸／ジボロネートの総分子量がジブロミドの総量と本質的に等しいように、1種以上のジボロン酸／ジボロネート及び1種以上のジブロミドを用いてよい。

Suzuki反応においてモノマー供給材料の組成及び順序を制御することによって得られるコポリマー中のモノマーユニットの順序を制御することが可能である。例えば、フルオレンモノマーオリゴマーの短いブロックに結合した他のフルオレンホモポリマーのブロックを主に含む高分子量コポリマーは、まず適当な比で

反応体に導入して他のフルオレンモノマーオリゴマーを製造し、次いで残りのフルオレンモノマーを導入することによって製造される。

他の重合法はジハロ官能性反応体のみを含み、ニッケルカップリング反応を用いて行ってもよい。そのようなカップリング反応の1つは、Colonら、Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Edition, Vol.28, p.367 (1990) 及びColonら、Journal of Organic Chemistry, Vol.51, p.2627 (1986) に記載されている。この反応は通常、極性非プロトン性溶剤（例えばジメチルアセトアミド）中で、触媒量のニッケル塩、十分量のトリフェニルホスフィン、及び大過剰の亜鉛粉を用いて行われる。この方法の変法は、Loydaら、Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.63, p.80(1990)に記載されており、促進剤として有機可溶性沃化物を用いている。他のニッケルカップリング反応は、Yamamoto, Progress in Polymer Science, Vol.17, p.1153(1992)に記載されており、ジハロ芳香族化合物の混合物が不活性溶剤中で過剰量のニッケル（1,5-シクロオクタジエン）錯体により処理されている。2種以上の芳香族ジハライドの反応体混合物に適用する場合、すべてのニッケルカップリング反応は本質的にランダムコポリマーを与える。この重合反応は少量の水を重合反応混合物に添加することにより停止さ

れる。これにより、末端ハロゲン基が水素基で置換される。又は、この反応において連鎖停止剤として一官能性アリールハライドを用いてもよく、この場合には末端アリール基が形成される。

一実施態様において、本発明の第二の態様の成分(b)のポリマーは、上記のフルオレン及びアミン基とは異なる共役基を含む。このポリマーは、フルオレン及びアミン基とは異なる共役モノマー化合物を少なくとも1つ導入する上記方法を用いて製造される。

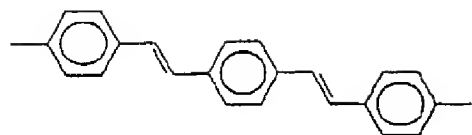
共役モノマーの例は、スチルベン、トラン、 $C_6-C_{20}$  単核/多核芳香族炭化水素、及び $C_2-C_{10}$  単核/多核複素環を含む。

単核/多核芳香族炭化水素の例は、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ルブレン、及びクリセ

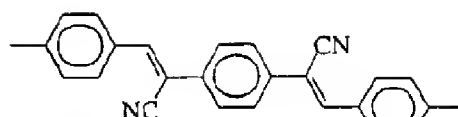
ンを含む。単核／多核複素環の例は、5員複素環、例えばフラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、及びピラゾール、6員複素環、例えばピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、及びテトラゼン、ベンゾ縮合環系、例えばベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、ベンゾチアジアゾール、及びベンゾトリアジン、並びに多核縮合環系、例えばフェナジン、フェナントリジン、アクリジン、カルバゾール、及びジフェニレンオキシドを含む。通常、炭素数が30個以下である共役化合物が本発明に有効である。これは所望により、ポリマー組成物のフォトルミネッセンス特性に悪影響を与えない1以上の置換基で置換していてもよい。置換基の例は、 $C_1-C_{20}$  ヒドロカルビル基、 $C_1-C_{20}$  (チオ) アルコキシ基、 $C_1-C_{20}$  (チオ) アリールオキシ基、シアノ、フルオロ、クロロ、 $C_1-C_{20}$  アルコキシカルボニ

ル、 $C_1-C_{20}$  アリールオキシカルボニル、 $C_1-C_{20}$  カルボキシル、及びアルキル(アリール)スルホニル基を含む。アリールカルボニル及びニトロのようなフォトルミネッセンス消失剤として知られている置換基は望ましくない。

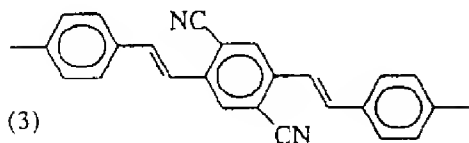
下式(1)～(8)で示される、より複雑な構造を有する共役モノマーも用いることができる。



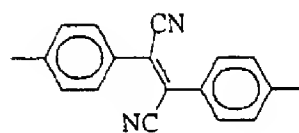
(1)



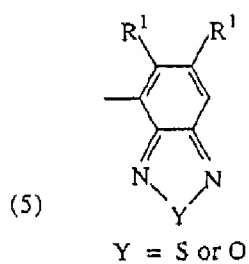
(2)



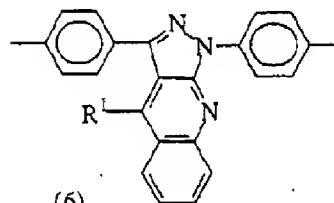
(3)



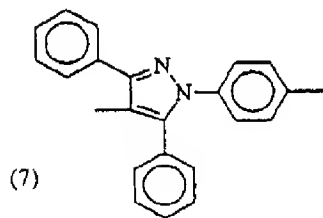
(4)



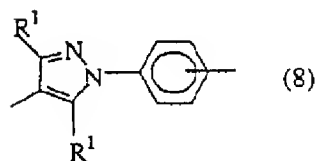
(5)



(6)



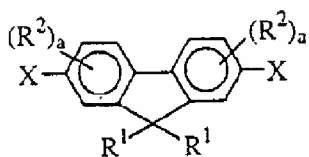
(7)



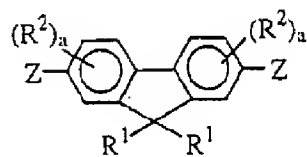
(8)

### フルオレン含有モノマー

本発明のポリマーの製造において有効なフルオレン含有モノマーは下式の化合物を含む。



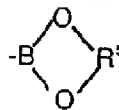
(XIII)



(XIV)

上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $a$  は上記の規定と同じであり、  
X は独立にハロゲン部分であり、

Zは独立に $-B(OH)_2$ 、 $-B(OR^4)_2$ 又は



であり、ここで $R^4$ は独立に $C_1-C_{10}$ アルキル基であり、 $R^5$ は独立に $C_2-C_{10}$ アルキレン基である。

Xは好ましくは塩素又は臭素であるが、最も好ましくは臭素である。Zは好ましくはエチレングリコールもしくはプロピレングリコールより誘導される環式ボロネートである。

硼素含有フルオレン化合物は適当な方法により製造される。硼素含有化合物の製造のための反応条件の例は、Remmersら、Macromolecular Rapid Communications, Vol.17, pp.239-253(1996)に記載されている。対応するジハロ官能性化合物は2当量のブチルリチウムとの反応により対応するジリチオ誘導体に転化される。ジリチオ誘導体とトリアルキルボレートの反応後の加水分解により、対応するジボロン酸( $Z=B(OH)_2$ )が得られる。アルキレンジオール、例えばエチレングリコールによるジボロン酸のエステル化により

ジ(環式)ボロネートが得られる。

#### アミン含有モノマー

本発明の第一の態様のコポリマーの合成用のアミン含有モノマーは、米国特許第5,728,801号に記載の方法によって製造される。

#### ポリマーブレンド

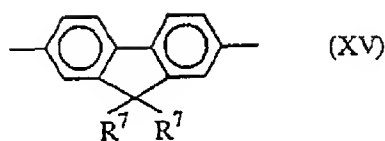
第二の態様において、本発明は(a)本発明の第一の態様のコポリマーを1～99重量パーセント、及び(b)式(I)の基及び所望により式(II)、(III)及び(IV)の基以外の共役基を含む少なくとも1種のポリマーを99～1重量パーセント、含む組成物である。

本発明の第一の態様のアミンコポリマーの特徴は、アノードからの正孔注入に対するバリアが低いことである。従って、このコポリマーを少なくとも1種含むエレクトロルミネッセンスデバイスは通常、このポリマーを含まないデバイスよ

りも低いターンオン電圧を示す。デバイスへのこのコポリマーの導入は、アミンコポリマーが別の層として付着された多層デバイスを構成することにより、又はアミンコポリマーが発光ポリマーと混合され、この混合物が一層に付着されている一層デバイスを構成することにより行われる。

成分(a)は、成分(a)と(b)の重量を基準として、好ましくは少なくとも1パーセント、より好ましくは少なくとも10パーセント、最も好ましくは少なくとも20パーセント、好ましくは99パーセント以下、より好ましくは95パーセント以下、最も好ましくは95パーセント以下含む。

本発明のブレンドの成分(b)は、少なくとも3の重合度を有する共役ホモポリマー又はランダム、ブロック、もしくは他のコポリマーであってよい。好ましくは、このホモポリマーもしくはコポリマーは蛍光性が高く、ほとんどの通常の有機溶剤に容易に溶解する。共役基を含む好適なポリマーの例は、ポリフルオレン、下式(XV)



(上式中、R<sup>7</sup>は独立にC<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>ヒドロカルビル基である)

のモノマーユニット及び式(1)～(8)より選ばれる他のモノマーユニットを含む他のコポリマーを含む。

#### ポリマー用途

本発明の他の態様は本発明のポリマーより形成されたフィルムである。このフィルムはポリマー発光ダイオードに用いることができる。好ましくは、このフィルムは発光層又は電荷キャリア輸送層として用いられる。このポリマーは電子デバイスの保護コーティングとして又は蛍光コーティングとしても用いることができる。このコーティングもしくはフィルムの厚さは用途によって異なる。通常、この厚さは0.01～200ミクロンである。このコーティングを蛍光コーティングと

して用いる場合、このコーティングもしくはフィルムの厚さは50～200ミクロンである。このコーティングを電子保護層として用いる場合、このコーティングの厚さは5～20ミクロンである。このコーティングをポリマー発光ダイオードに用いる場合、形成される層の厚さは0.05～2ミクロンである。本発明のオリゴマーもしくはポリマーは優れたピンホールのないもしくは欠陥のないフィルムを形成する。このフィルムは、スピニング、スプレーコーティング、浸漬コーティング及びローラーコーティングを含む公知の方法により形成することができる。このコーティングは、組成物を基材に塗布し、この塗布した組成物をフィルムが形成する条件に付すことを含む方法によって形成される。フィルムを形成する条件は塗布法によって異なる。好ましくは、溶液加工法が用いら

れ、通常の有機溶剤中の所望のポリマーの0.1～10重量パーセント溶液が用いられる。薄コーティング用には、フィルム形成組成物は0.5～5.0重量パーセントのオリゴマーもしくはポリマーを含むことが好ましい。次いでこの組成物は所望の方法により適当な基材に塗布され、溶剤が蒸発される。残留溶剤は真空及び／又は加熱によって除去される。溶剤の沸点が低い場合は、溶液濃度が低いこと、例えば0.1～2パーセントであることが望ましい。溶剤の沸点が高い場合は、高濃度、例えば3～10パーセントが望ましい。

本発明のさらに他の態様は、本発明のポリマーのフィルムを含む有機エレクトロルミネッセンス（EL）デバイスに関する。有機ELデバイスは通常、正バイアスをデバイスに加え、アノードから有機フィルムに正孔を注入し、そしてカソードから有機フィルムに電子を当てる場合のようにカソードとアノードの間に挟まれた有機フィルムからなる。正孔と電子の組合せは光子を遊離することにより基底状態に発光崩壊を起こす励起を生じさせる。実際、アノードはその導電性及び透過性のため、通常錫とインジウムの混合酸化物である。この混合酸化物（ITO）はガラスもしくはプラスチックのような透明基材に付着され、有機フィルムから発光した光を観測することができる。この有機フィルムは、各々が独立した機能を有する多くの層からなる複合体であってよい。正孔はアノードから注入され、アノードに隣接する層は正孔を送る機能を有することが必要である。同様

に、カソードに隣接する層は電子を送る機能を有することが必要である。多くの場合、正孔（電子）輸送層も発光層として機能する。ある場合には、1つの層は正孔輸送と電子輸送の両方の機能を発揮し、光を発光する。有機フィルムの個々の層はすべてポリマーであってよく、又はポリマーのフィルムと小さな分子のフィルムの組合せであってもよい。有機フィルムの全体の厚さは1000

nm未満であることが好ましい。この厚さは500nm未満であることがより好ましい。最も好ましくはこの厚さは300nm未満である。本発明の一実施態様は、有機フィルムが本発明のポリマー組成物の少なくとも1種を含むELデバイスである。

基材及びアノードとしてのITOガラスは、洗剤、有機溶剤及びUVオゾン処理による通常の洗浄後にコーティング用に用いられる。まず導電性物質の薄層でコートして正孔注入を促進する。この物質は、銅フタロシアニン、ポリアニリン及びポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）（PEDT）を含み、最後の2つは強有機酸、例えばポリ（スチレンスルホン酸）によりドーピングすることによって導電性フィルムになる。この層の厚さは200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。

別の正孔輸送層を用いる場合、1996年2月23日出願の米国特許出願第08/606,180号、1996年8月13日出願の米国特許出願第08/696,280号、及び米国特許第5,728,801号に記載のポリマーアリアルアミンを用いてもよい。他の公知の正孔連通ポリマー、例えばポリビニルカルバゾールも用いてよい。次に塗布されるコポリマーフィルムの溶液による腐食に対するこの層の耐性は多層デバイスの形成にとって明らかに重要である。本発明のコポリマーはキシレンもしくはトルエン溶液として塗布されるため、正孔輸送層はこれらの溶剤に不溶性であることが必要である。この層の厚さは500nm以下、好ましくは300nm以下、最も好ましくは150nm以下である。又は、このデバイスの正孔輸送ポリマーは半導電性ポリマー、例えばドーピングされたポリアニリン、ドーピングされたポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）、及びドーピングされたポリピロールより選択してもよい。「ドーピング」とは、半導電性ポリマー（例えばポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）及びポリアニリンのエメラルジン塩基）を、



得られるポリマー組成物の導電性をより高くする添加剤と混合することを意味する。好ましくは、導電性ポリマーはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)をポリマー酸と混合することにより得られる。より好ましくは、このポリマー酸はスルホン酸基を含み、最も好ましくはポリ(スチレンスルホン酸)である。最も好ましくは、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)を少なくとも2当量のポリ(スチレンスルホン酸)と混合することにより得られるポリマー組成物である。

電子輸送層を用いる場合、これは低分子量材料の加熱蒸発により又は下の層にダメージを与えない溶剤によるポリマーの溶液コーティングによって塗布される。

低分子量材料の例は、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体(Burrowsら、Applied Physics Letters, Vol.64, pp.2718-2720(1994)に記載)、10-ヒドロキシベンゾ(h)キノリンの金属錯体(Hamadaら、Chemistry Letters, pp.906-906(1993)に記載)、1,3,4-オキサジアゾール(Hamadaら、Optoelectronics-Devices and Technologies, Vol.7, pp.83-93(1992)に記載)、1,3,4-トリアゾール(Kidoら、Chemistry Letters, pp.47-48(1996)に記載)、及びペリレンのジカルボキシイミド(Yoshidaら、Applied Physics Letters, Vol.69, pp.734-736(1996)に記載)を含む。

ポリマー電子輸送材料の例は、1,3,4-オキサジアゾール含有ポリマー(Liら、Journal of Chemical Society, pp.2211-2212(1995)及びYang and Pei、Journal of Applied Physics, Vol.77, pp.4807-4809(1995)に記載)、1,3,4-トリアゾール含有ポリマー(Strukeljら、Science, Vol.267, pp.1969-1972(1995)に記載)、キノリン含有ポリマー(Yamamotoら、Japan Journal of Applied Physics, Vol.33, pp.L250-L253(1994)及びO'Brienら、Synthetic Meta

ls, Vol.76, pp.105-108(1996)に記載)、及びシアノPPV(Weaverら、Thin Solid Films, Vol.273, pp.39-47(1996)に記載)である。この層の厚さは500nm以下、好ましくは300nm以下、最も好ましくは150nm以下である。

金属カソードは加熱蒸発により又はスパッタリングにより付着される。カソー

ドの厚さは100nm～10,000nmである。好ましい金属は、カルシウム、マグネシウム、インジウム、及びアルミニウムである。これらの金属の合金も用いてよい。1～5パーセントのリチウムを含むアルミニウムの合金及び少なくとも80パーセントのマグネシウムを含むマグネシウムの合金が好ましい。

本発明のELデバイスは50ボルト以下の電圧を印加した場合に少なくとも0.1ルーメン／ワットの蛍光効率で光を発するが、これは最大2.5ルーメン／ワットである。

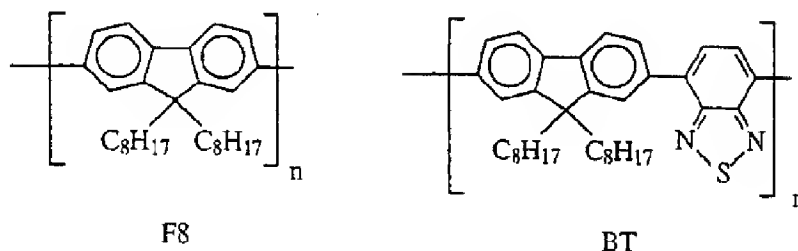
好ましい実施態様において、エレクトロルミネッセンスデバイスは、電圧を印加するとアノード材料から正孔輸送ポリマーフィルムに正孔が注入され、カソード材料から発光ポリマーフィルムに電子があたり、発光層から光が生ずるように、アノード材料とカソード材料の間に配置された、本発明のコポリマーを少なくとも1種含む。

「アノード材料」とは、4.5電子ボルト(eV)～5.5eVの間で機能する、半透明もしくは透明な導電性フィルムを意味する。その例は、インジウム及び錫の酸化物及び混合酸化物、並びに金である。「カソード材料」とは、2.5eV～4.5eVの間で機能する導電性フィルムを意味する。その例は、リチウム、カルシウム、マグネシウム、インジウム、銀、アルミニウム、イッテルビウム及びこれらの合金である。

### 実施例

以下の実施例は説明のためのものであり、請求の範囲を限定するものではない。

この実施例におけるアミンコポリマーは式(V)～(XII)の構造を有する。この実施例において命名する他のポリマーは以下の構造を有する。



本発明の第二の態様のブレンドは、本発明の第一の態様のアミンコポリマーをF8と又はF8とBTの混合物と混合することにより製造される。「3BT F8」とは、F8中の3重量パーセントのBTのブレンドを表し、同様に5BT F8とは、F8中の5重量パーセントのBTのブレンドを表す。

これらのポリマー及びその前駆体モノマーの合成は、PCT公開No. W0 97/05 184及び”Process for Preparing Conjugated Polymers”という名称の1997年10月23日出願の同時係続米国特許出願番号08/956,797号に記載されている。

#### 実施例1－単一層デバイス

ITOガラス上にポリマーブレンドのキシレン溶液をスピンコーティングし、次いでカルシウムカソードを付着させることによって。単一層エレクトロルミネッセンスデバイスを製造した。このポリマーブレンド成分は5BT F8及びアミンコポリマーである。 $1000\text{Cd/m}^2$ の輝度におけるデバイス操作パラメータを、式 $\pi L(10\text{JV})$  ( $L$ は $1000\text{Cd/m}^2$ である)によって得られる効率、すなわちルーメン／ワットと共に表1に示す。バイアス電圧 ( $V$ ) は $1000\text{Cd/m}^2$ の輝

度が得られる際の電圧であり、同様に電流密度 ( $J$ ) は $1000\text{Cd/m}^2$ におけるデバイスの単位面積あたりの電流であり、 $\text{mA/cm}^2$ で示す。

表1 単一層デバイス

デバイス	フィルム 厚さ (nm)	アミンコ ポリマー	比	V	J ( $\text{mA/cm}^2$ )	ルーメン ／ワット
1 a	150	none	0:1	16.8	39.1	0.48
1 b	100	TFB	1:3	6.6	21.9	2.17
1 c	100	PFB	1:3	5.6	63.4	0.88
1 d	150	PFMO	1:3	9.3	41.6	0.81
1 e	150	BFE	1:5	10.9	47.7	0.60
1 f	150	BFE	1:3	5.6	21.1	2.66
1 g	150	PFB	1:3	9.3	37.5	0.90

\* 5BT F8に対するアミンコポリマーの重量比

アミンコポリマーを含まないポリマーフィルムをベースとするデバイス1 aはアミンコポリマーを含むポリマーフィルムをベースとするものよりも、 $1000\text{Cd/m}^2$ の輝度を達成するためにより高い駆動電圧を必要とした。これは最も効率が低かった。

#### 実施例2-2層デバイス

N,N-ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液から第一の層（BFAもしくはPFA）をスピコーティングすることによって2相デバイスを製造した。形成されたフィルムを真空中60～90℃で乾燥した。ポリマーもしくはポリマーブレンドのキシレン溶液からスピコーティングによって第二の層を形成した。各場合における層2は発光層である。

表2 2層デバイス

デバイス	層1 (nm)	層2 (nm)*	V	J (mA/cm <sup>2</sup> )	ルーメン /ワット
1 a	—	5BTF8 (150)	16.8	39.1	0.48
2 a	BFA(25)	5BTF8 (100)	9.3	36.5	0.93
2 b	PFA(25)	3BTF8 (100)	8.4	31.8	1.17
2 c	BFA(40)	F8(150)	最大輝度 = $120\text{Cd/m}^2$ at 24volts		
2 d	BFA(60)	10wt. % TFMO/90 wt. % F8 (100)	11	174	0.16

\* カッコ内の数はフィルム厚(nm)である。

2 a及び2 bの特性を1 aの特性と比較すると、ITOと層2（発光層）の間に本発明のアミンコポリマーの層が存在することにより、 $1000\text{Cd/m}^2$ の輝度を達成するために必要な電圧が著しく低下し、同時に効率が向上することが示されている。デバイス2 dは本発明のアミンコポリマーを含む発光ポリマー層を有し、一方2 cは有していない。前者は11ボルトで $1000\text{Cd/m}^2$ を達成するが、後者は24

ボルトにおいてもわずかに $120\text{Cd}/\text{m}^2$  となるのみである。これらの結果は、正孔輸送層として及び発光層のブレンド成分としての両者の本発明のコポリマーの利点を明確に示している。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PCT/US 99/07768
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G73/02 C08661/00 C09K11/06 H05B33/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C09K H05B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 05184 A (DOW CHEMICAL CO) 13 February 1997 (1997-02-13) claims 1-9 page 2, line 35 - page 3, line 6 -----	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  14 July 1999		Date of mailing of the international search report  27/07/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2250 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3015		Authorized officer  Glanddier, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/07768

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9705184 A	13-02-1997	US 5708130 A	13-01-1998
		CN 1192223 A	02-09-1998
		EP 0842208 A	20-05-1998

---

フロントページの続き

- (72)発明者 インバセカラン, マイケル  
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ  
ドランド, ワルデン ウース コート  
2614
- (72)発明者 ウー, ウェイシ  
アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッ  
ドランド, タイラー ストリート 5413